



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 128 637⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 07 C 11/18, 1/20

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97114364/04, 20.08.1997

(46) Дата публикации: 10.01.1999

(56) Ссылки: SU 1216940 A1, 20.03.96, SU 1624937 A1, 20.01.96, JP 59108725 A, 23.06.84, Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. - Л.: Химия, 1973, с.47.

(98) Адрес для переписки:
150040, г. Ярославль, пр. Октября, 8В, ТОО
"Нефтехимстарт"

(71) Заявитель:

Закрытое акционерное общество "Еврохим",
Товарищество с ограниченной
ответственностью "Нефтехимстарт"

(72) Изобретатель: Павлов С.Ю.,

Суравцев А.А., Карпов О.П., Чуркин В.Н.

(73) Патентообладатель:

Закрытое акционерное общество "Еврохим",
Товарищество с ограниченной
ответственностью "Нефтехимстарт"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА

(57) Реферат:

Описывается способ получения изопрена, включающий жидкофазное взаимодействие формальдегида с изобутиленом и/или триметилкарбинолом в присутствии водного раствора кислотного катализатора при повышенных температуре и давлении, осуществляемый в двух последовательных реакционных ступенях с отбором с верха реактора второй ступени продуктов реакции и выделением из них изопрена, отличающийся тем, что дополнительно в первую реакционную ступень подают высококипящие побочные продукты синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 из формальдегида и

изобутилена с температурой кипения выше 140°C в количестве от 1 : 10 до 3:1 (по массе) по отношению к подаваемому формальдегиду, при этом в первой реакционной ступени температура 30 - 110°C и давление 4-25 атм, во второй реакционной ступени температура 110 - 200°C и давление 3-25 атм. Технический результат - снижение себестоимости изопрена за счет снижения сырьевых, энергетических и капитальных затрат, упрощение аппаратного оформления процесса, усовершенствование технологии процесса, а также повышение выхода изопрена. 4 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 128 637 C1

RU 2 128 637 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 128 637** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 11/18, 1/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97114364/04, 20.08.1997

(16) Date of publication: 10.04.1999

(98) Mail address:
150040, g.Jaroslavl', pr.Oktjabrja, 88, TOO
"Neflekhimstart"

(71) Applicant:
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Evrokhim",
Tovarishchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "Neflekhimstart"

(72) Inventor: Pavlov S.Ju.,
Surovisev A.A., Karpov O.P., Churkin V.N.

(73) Proprietor:
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Evrokhim",
Tovarishchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "Neflekhimstart"

(54) **METHOD OF PREPARING ISOPRENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: invention describes method of preparing isoprene which comprises liquid phase reaction of formaldehyde with isobutylene and/or trimethylcarbinol in the presence of aqueous solution of acid catalyst at elevated temperature and pressure. Reaction is carried out in two consecutive reaction stages with reaction products taken from second-stage reactor top and isoprene isolated from said reaction products. High-boiling by- products resulting from

synthesis of 4,4-dimethyldioxane- 1,3 from formaldehyde and isobutylene with boiling temperature of higher than 140 C in amount from 1:10 to 3:1 (by weight) with respect to formaldehyde being fed, are further fed to first reaction stage. Temperature is 30-110 C and pressure is 4-25 atm in first reaction stage and 110-200 C and 3-25 atm in second reaction stage. EFFECT: reduced cost price of isoprene, simpler equipment used in process, improved process technology, and increased yield of isoprene. 5 cl, 3 ex, 1 (b)

RU 2 128 637 C1

RU 2 128 637 C1

Настоящее изобретение относится к области производства изопрена, который находит широкое применение в качестве мономера для получения синтетического каучука, по свойствам близкого к натуральному, а также в органическом синтезе.

Известен двухстадийный способ получения изопрена из изобутилена и формальдегида, согласно которому на первой стадии происходит конденсация изобутилена с формальдегидом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора с образованием и выделением 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД), а на второй стадии - гетерогенно-каталитическое разложение ДМД в изопрен (С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, -Л.: Химия, 1973 г., стр. 47).

Этот процесс характеризуется большим расходом сырья, значительными энергозатратами и большим количеством химически загрязненных сточных вод.

Наиболее близким к предлагаемому является одностадийный способ получения изопрена путем жидкофазного взаимодействия формальдегида с изобутиленом в присутствии катализатора на основе серной кислоты, проводимый в двух последовательно соединенных кожухотрубчатых реакторах, в первом из которых температура 100-130°C и давление 20-25 атмосфер, а во втором температура 165-180°C и давление 20-25 атмосфер (Пат. РФ 1216940, действует с 14.02.94).

При этом исходные реагенты после смешения подают в первую реакционную ступень, полученная реакционная масса после первой реакционной зоны направляется во вторую.

При этом с верха второго реактора газообразным потоком выводят продукты реакции, непрореагировавший изобутилен и воду в количестве 75-80% от подаваемой в первый реактор. Дополнительно из верха второго реактора боковым отбором отводят жидкий поток катализаторного раствора, который возвращают в рецикл в аппарат.

Конверсия формальдегида составляет 99,2% и выход изопрена на прореагировавший формальдегид - 80,2%.

Недостатком указанного способа является осуществление его в жестких условиях, что способствует образованию большого количества побочных продуктов и, следовательно, снижению селективности процесса по изопрену, а также требует применения реакторов сложной конструкции.

Задачей, решаемой предлагаемым изобретением, является снижение себестоимости изопрена за счет снижения сырьевых, энергетических и капитальных затрат, упрощение аппаратного оформления процесса, а также повышение выхода изопрена, усовершенствование технологии процесса.

Предлагается способ получения изопрена, включающий жидкофазное взаимодействие формальдегида с изобутиленом и/или триметилкарбинолом в присутствии водного раствора кислотного катализатора при повышенных температуре и давлении, осуществляемый в двух последовательных реакционных ступенях с отбором с верха реактора второй ступени продуктов реакции и

выделением из них изопрена, по которому процесс проводят с подачей в первую реакционную ступень дополнительно фракции высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 из формальдегида и изобутилена с температурой кипения выше 140°C, при этом в первой реакционной ступени процесс проводят при температуре 30-110°C и давлении 4-25 атм, во второй реакционной ступени - при температуре 110-200°C и давлении 3-25 атм.

Фракцию высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 подают в количестве от 1:10 до 3:1 (по массе) по отношению к подаваемому формальдегиду.

После первой реакционной ступени реакционную массу возможно дросселировать при давлении не ниже давления во второй реакционной ступени, паровую фазу отделяют, конденсируют и подают обратно в первую реакционную ступень.

Триметилкарбинол предпочтительно подают полностью или частично во вторую реакционную ступень.

В качестве кислотного катализатора в предлагаемом способе используют каталитические системы, например, на основе серной или фосфорной кислоты с различными добавками или без них.

Мольное соотношение формальдегид : изобутилен и/или триметилкарбинол составляет 1:3-15.

В первой реакционной ступени в качестве реактора могут использоваться полые кожухотрубчатые аппараты или аппараты со вставными конструкциями (тарелками, решетками, трубками, насадкой и т.д.). Реакторы в первой реакционной ступени могут соединяться последовательно или параллельно. Перед подачей в первый реактор этой ступени исходные реагенты смешиваются.

Во второй реакционной ступени в качестве реактора может использоваться реакционно-разделительный аппарат или другие аппараты с высокоразвитой поверхностью теплообмена, например трубчатый аппарат, имеющий как внутренний, так и внешний контур циркуляции.

Реакционно-разделительный аппарат может представлять собой тарельчатую колонну (сепарационная зона) с выносным кипятильником (зона подвода тепла). Низ колонны и выносной кипятильник соединены контуром циркуляции.

Кожухотрубчатый аппарат может иметь внешние циркуляционные трубы, которые вместе с внутренними составляют общий контур циркуляции. Зоной сепарации служит пространство над трубной решеткой.

Углеродородный поток при подаче во вторую реакционную зону подвергают распределению (например, при помощи барботера).

Циркуляция водной фазы в контуре циркуляции второй реакционной зоны может осуществляться как естественным путем, так и принудительно.

Высокипящие побочные продукты (ВПП), которые в предлагаемом способе подается в первую реакционную ступень наряду с сырьем, получают на первой стадии действующего двухстадийного процесса производства изопрена из формальдегида и

изобутилена в качестве кубового продукта при выделении 4,4-диметилдиоксана-1,3 ректификацией и являются практически отходом производства.

Выход побочных продуктов в двухстадийном процессе весьма значительный и составляет около 40% от изопрена. Чтобы улучшить технико-экономические показатели процесса необходимо квалифицированно использовать фракцию ВПП. В действующем производстве для этого используется весьма сложная и энергоемкая технология.

Фракция ВПП содержит в основном диоксаныовые спирты, эфиры диоксановых спиртов, простые эфиры, пирановые спирты. В предлагаемом способе эти компоненты в условиях первой реакционной ступени частично подвергаются гидролизу с образованием предшественников изопрена и далее во второй реакционной ступени происходит их расщепление с получением дополнительного количества изопрена.

Отличиями предлагаемого способа от прототипа являются

- проведение процесса с подачей в первую реакционную ступень дополнительно высококипящих побочных продуктов синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3, имеющих температуру кипения выше 140 °С, при этом в первой реакционной зоне температура 30-110 °С и давление 4-25 атм, во второй реакционной ступени температура 110 - 200 °С и давление 3-25 атм;

- высококипящие побочные продукты синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 подают в количестве от 1:10 до 3:1 (по массе) по отношению к подаваемому формальдегиду;

- после первой реакционной ступени реакционную массу возможно дросселируют при давлении не ниже давления во второй реакционной ступени, паровую фазу отделяют, конденсируют и подают в первую реакционную ступень;

- исходный триметилкарбинол предпочтительно подают полностью или частично во вторую реакционную ступень.

Подача в первую реакционную зону высококипящих побочных продуктов позволяет

- улучшить массообмен между водной и углеводородной фазами за счет эмульгирующего действия ВПП;

- смягчить параметры и упростить конструкцию реактора первой реакционной ступени;

- уменьшить расход сырья на единицу выпускаемой продукции.

Дросселирование реакционной массы после первой реакционной ступени позволяет отделить непрореагировавший изобутилен с меньшими энергетическими затратами и улучшить условия образования изопрена во второй реакционной ступени.

Подача триметилкарбинола во вторую реакционную ступень позволяет смягчить параметры реакции расщепления предшественников в изопрен, тем самым увеличить его выход.

Использование сочетания новых заявляемых приемов позволяет упростить технологию процесса, снизить себестоимость изопрена и повысить его выход.

Процесс синтеза изопрена осуществляют в присутствии кислотного катализатора с

добавками ингибиторов коррозии металла из ряда алифатических, ароматических или циклических аминов, гетероциклических азотсодержащих веществ, кетонов, альдсгидов и продуктов их взаимодействия с аммиаком и аминами, серусодержащих соединений, производных пиридина, четвертичных пиридиновых солей галогеноводородных кислот, морфолина и его производных, амидов, иминов, спиртов и их производных, кислот (например, оксизетилидендифосфоновой кислоты).

Ингибиторы могут использоваться индивидуально или в различных сочетаниях друг с другом.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Процесс проводят на установке в двух последовательных реакционных ступенях.

В качестве реактора как первой, так и второй ступени взят кожухотрубчатый аппарат.

Исходные продукты: формальдегид, изобутилен, триметилкарбинол, воду, катализаторный раствор как svojий, так и рецикловый вводят в нижнюю часть реактора первой реакционной ступени. Кроме того, в первую реакционную ступень подают высококипящий побочный продукт, получаемый при выделении 4,4-диметилдиоксана-1,3 ректификацией в действующем двухстадийном процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида с температурой кипения выше 140 °С.

Далее реакционная масса с верха реактора первой реакционной ступени поступает в нижнюю часть реактора второй реакционной ступени.

Реакционную массу синтеза из реактора второй реакционной ступени выводят двумя потоками: с верха реактора отбирают в паровой фазе непрореагировавший изобутилен, изопрен и другие легкокипящие органические продукты, а также часть воды от количества воды, поданной в реактор первой реакционной ступени. С верха этого же реактора боковым отбором выводят водный раствор катализатора, который после экстракции из него высококипящих продуктов (ВПП) возвращают в рецикл.

Паровой поток конденсируют и делят на масляный и водный слои.

Анализ реакционной массы проводят при стабильной работе установки за определенный промежуток времени.

Состав продуктов реакции определяют методом газожидкостной хроматографии, формальдегид и катализатор определяют потенциометрическим титрованием.

В первую реакционную ступень подают формальдегид (в виде формалина с содержанием формальдегида 35,5 мас.% и 5,8% метанола); триметилкарбинол (в виде азеотропа с водой); изобутилен; катализатор и ингибитор коррозии.

Подачу свежего катализатора прекращают при достижении заданной концентрации кислоты в рецикловом катализаторном растворе.

Результаты опытов приведены в таблице.

Пример 2.

В данном примере методика проведения опыта как в примере 1.

Отличием является то, что после первой реакционной зоны реакционную смесь дросселируют до давления на 1 атм выше, чем во второй реакционной ступени, образовавшуюся паровую фазу отделяют от жидкой, конденсируют и возвращают в первую реакционную ступень, жидкую фазу подают во вторую реакционную ступень. Триметилкарбинол подают одну половину в первую реакционную ступень, а вторую половину во вторую.

Пример 3.

Методика проведения опыта как в примере 2. Отличием является то, что в первой реакционной ступени используют три последовательно соединенных полых аппарата, а во второй реакционной ступени используют реакционно-разделительный аппарат, состоящий из тарельчатой колонны (5 практических тарелок) и выносного кипятильника.

Примеры 4-8.

Методика проведения опыта как в примере 3.

3.

Пример 9 (для сравнения).

Методика проведения опыта как в примере

1. Отличием является то, что в первую реакционную ступень не подают высококипящий побочный продукт, получаемый при выделении 4,4-диметилдиоксана-1,3 ректификацией в действующем двухстадийном процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида с температурой кипения выше 140°C.

Формула изобретения:

1. Способ получения изопрена, включающий жидкофазное взаимодействие формальдегида с изобутиленом и/или триметилкарбинолом в присутствии водного раствора кислотного катализатора при

повышенных температуре и давлении, осуществляемый в двух последовательных реакционных ступенях с отбором с верха реактора второй ступени продуктов реакции и выделением из них изопрена, отличающийся тем, что дополнительно в первую реакционную ступень подают высококипящие побочные продукты синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 из формальдегида и изобутилена с температурой кипения выше 140°C, при этом в первой реакционной ступени температура 30 - 110°C и давление 4 - 25 атм во второй реакционной ступени - температура 110 - 200°C и давление 3 - 25 атм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что высококипящие побочные продукты синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 подают в количестве от 1:10 до 3:1 по массе по отношению к подаваемому формальдегиду.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что после первой реакционной ступени реакционную массу дросселируют при давлении не ниже давления во второй реакционной ступени, паровую фазу отделяют, конденсируют и подают в первую реакционную ступень.

4. Способ по пп. 1 - 3, отличающийся тем, что триметилкарбинол подают полностью или частично во вторую реакционную ступень.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве высококипящих побочных продуктов используются кубовый продукт, получаемый при выделении 4,4-диметилдиоксана-1,3 ректификацией в двухстадийном процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида через 4,4-диметилдиоксан-1,3, в полном объеме или в виде отдельных фракций с температурой кипения выше 140°C.

40

45

50

55

60

-5-

N	Соотношения п/п (i-C ₄ H ₁₀ +ГМТА)/ CH ₂ O	Соотношения ВНП/CH ₂ O в исходной смеси, атмас.	Выход i-C ₄ H ₁₀ на CH ₂ O в исходной смеси, атмас.	Температура в зонах реактора, °C		Инициатор	Тип ката- лиза- тора	Концентрация катализатора в реакционном катализаторном растворе
				I	II			
1	7.5:1	1:1	93.76	90	160	СЕДЖ+ГМТА	H ₂ SO ₄	0.55
2	3:1	1:1	90.78	65	170	ГМТА, тиофен	H ₂ SO ₄	0.51
3	7.5:1	1:3	85.54	100	140	морфин	H ₂ SO ₄	0.59
4	7.5:1	3:1	118.39	80	155	1-этил-2-меркапто- имидразол 0.005%	H ₂ SO ₄	0.60
5	15:1	3:1	120.42	80	140	морфин	H ₃ PO ₄	8.3
6	6:1	1:1	64.17	90	110	ГМТА	H ₂ SO ₄	0.65
7	6:1	1:1	78.07	30	200	N-цетилацетилдиния хлорид 0.02% мас	H ₂ SO ₄	0.35
8	3:1	1:10	82.47	100	165	СЕДЖ+ГМТА	H ₃ PO ₄	7.2
9	7.5:1	-	81.43	90	160	СЕДЖ+ГМТА	H ₂ SO ₄	0.45

Сокращения:

i-C₄H₁₀ - изобутилен

ГМТА - триметилкарбиол

CH₂O - формальдегид

C₄H₁₀ - изобутилен

СЕДЖ - оксидилендифосфоновая кислота

ГМТА - гексаметилентетрамин